



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

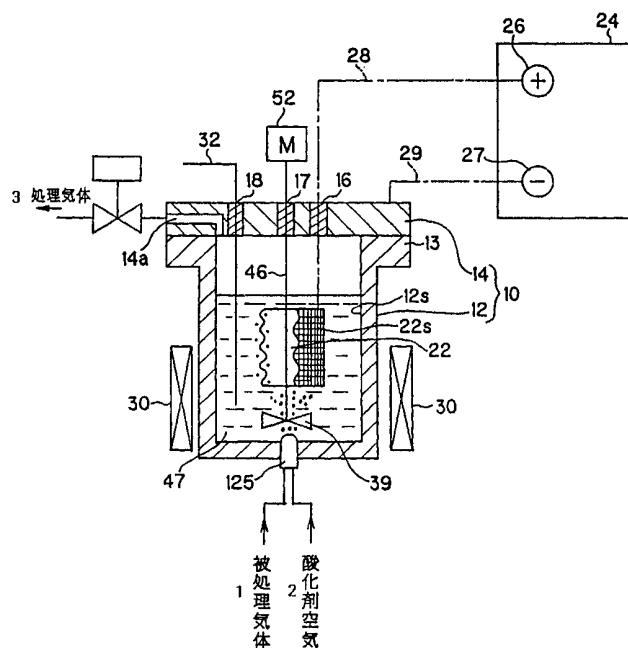
(51) 国際特許分類7 B01D 53/77, C02F 1/461		A1	(11) 国際公開番号 WO00/47308
			(43) 国際公開日 2000年8月17日(17.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00745		(74) 代理人 社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 2000年2月10日(10.02.00)			
(30) 優先権データ 特願平11/33026 1999年2月10日(10.02.99) JP 特願平11/32349 1999年2月10日(10.02.99) JP		(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 蘇 慶泉(SU, Qingquan)[CN/JP] 〒251-0861 神奈川県藤沢市大庭5449-9-C203 Kanagawa, (JP) 芹川ロベルト正浩(SERIKAWA, Roberto Masahiro)[BR/JP] 〒242-0011 神奈川県大和市深見2259-A202 Kanagawa, (JP) 井坂正洋(ISAKA, Masahiro)[JP/JP] 〒251-0876 神奈川県藤沢市善行坂1-6-8-2-202 Kanagawa, (JP) 西村達也(NISHIMURA, Tatsuya)[JP/JP] 〒251-0032 神奈川県藤沢市片瀬360-10-B-110 Kanagawa, (JP) 窪田葉子(KUBOTA, Yoko)[JP/JP] 〒285-0043 千葉県佐倉市大蛇町643-1 Chiba, (JP)			

(54)Title: METHOD AND APPARATUS FOR TREATMENT OF GAS BY HYDROTHERMAL ELECTROLYSIS

(54)発明の名称 水熱電気分解によるガス処理方法及び装置

(57) Abstract

A method for treating a gas containing a reducing substance, characterized as comprising introducing a gas containing a reducing substance to a reactor filled with an aqueous medium containing a halide ion at a temperature which is 100 °C or higher and not higher than the critical temperature of the aqueous medium and under a pressure whereunder the aqueous medium keeps a liquid state, while passing a direct current through the reactor. The method can be used for providing a method and an apparatus for treating a gas containing a reducing substance to thereby decompose and/or remove the reducing substance.



1...GAS TO BE TREATED
2...AIR OR THE LIKE AS OXIDIZING AGENT
3...TREATED GAS

(57)要約

本発明は、還元性物質を含む気体を処理して、還元性物質を効率よく分解除去する方法及び装置を提供することを目的とする。かかる課題の解決手段として、本発明は、ハロゲン化物イオンを含む水媒体が充填された反応器中において、100℃以上で水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、還元性物質を含む被処理気体を供給しながら、該反応器中に直流電流を供給することを特徴とする、水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理する方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパブリック第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CJ コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヲトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

水熱電気分解によるガス処理方法及び装置

5 技術分野

本発明は水熱反応と電気分解反応を行い、悪臭、汚染物質等の還元性物質が含まれる気体を処理する方法及び装置に関する。本明細書において水熱反応と電気分解とを同時に行うことを水熱電気分解という。本発明方法によって処理される気体（被処理気体）としては、低分子量有機物、揮発性有機ハロゲン化合物、アンモニア、硫化水素、シアンガス等の還元性物質が、窒素、アルゴン、空気、酸素のバランスで構成されているガス体が挙げられる。本発明は上記のような被処理気体に含まれる還元性物質を、無害な炭酸ガス、窒素ガス、硫化物イオン、塩化物イオン等に変換する方法及び装置に関する。

15 背景技術

従来、還元性物質を含む気体は、気相触媒酸化、活性炭吸着、紫外線酸化法等によって処理されていた。気相触媒酸化法は、還元性物質を含む気体を、空気などの酸化剤と混合させ、ほぼ常圧、160～300℃の条件下で触媒と接触させることによって、悪臭成分を炭酸ガス、窒素及び水に酸化分解させる方法であり、アンモニア、低分子量アミン類、メルカプタン類、アルデヒド類等の各種悪臭成分を処理することができる。しかし、この気相触媒酸化法では、気体に還元性物質が多く含まれている場合、自然により触媒層内部で局部的高温が発生する現象がしばしば見られる。このような局部的高温が発生した場合、非処理気体に窒素化合物（アンモニア、アミン類等）が含まれていると高濃度の燃料 NO_x ガスが生成される。また硫黄を分子内に含む還元性物質が気体に含まれている場合には SO_x が生成されることがある。さらに被処理気体中に有機ハロゲン化合物が含まれている場合、触媒層でハロゲン酸が発生する。一旦ハロゲン酸が発生すると、触媒は容易に被毒される問題がある。このハロゲン酸以外に、リン化合物、硫黄化合物、シリカ等のダスト成分が被処理気体中に含まれている場合、同じく触媒

が被毒される場合が多い。特に貴金属系の触媒を用いている場合にこのような被毒が著しい。これらのヘテロ原子を含まない還元性物質、例えば低分子量炭化水素を気相触媒酸化で処理する場合においても、処理条件によってはCOガスなどの不完全燃焼生成物を発生することがある。触媒酸化法で完全酸化分解を進行させるには、触媒層の厳密な温度制御が要求される。温度が高すぎると、触媒の劣化、NO_x生成等の問題が生じる。逆に温度が低すぎると、還元性物質が未分解のまま、処理ガスに残存する。従って、被処理気体中に含まれる還元性物質の種類、濃度によっては、触媒酸化で処理することが非常に困難な場合がある。

活性炭吸着法は、活性炭の細孔に還元性物質を物理的又は化学的に吸着保持させる方法である。活性炭吸着は、通常、常温、常圧で行われる。いうまでもなく、活性炭に吸着された還元性物質はいずれ、燃焼法等の他の方法で処分する必要性がある。還元性物質分子の大きさと活性炭の細孔径が一致しない場合、あるいは還元性物質が吸着されるに適した官能基を有しない場合には、吸着効果が発揮されず、気体の処理が円滑に進まない場合がある。さらに、気体に水分、ダストなどが含まれていると吸着能力が著しく低下することがある。さらに高濃度の還元性物質が含まれている被処理気体を処理する場合には、大量の活性炭が必要であり、その大量の活性炭の再生又は処理の費用が嵩むという問題がある。

紫外線酸化法は、還元物質を含む気体と空気とを混合させ、紫外線を照射してラジカルの連鎖反応を促進させることにより、還元性物質を炭酸ガス等は無機化する方法である。還元性物質分子内に特定の紫外線波長を吸収する結合が存在する場合には、ラジカルの反応が連鎖しやすく、紫外線酸化で効率よく分解される。特にトリクロロエチレンのような成分が気体に含まれている場合、紫外線酸化は効果的な場合がある。しかし、この紫外線酸化では、反応はラジカルの連鎖反応により進行するため、連鎖反応を促進させるのに比較的高濃度の還元性物質が被処理気体中に含まれている必要がある。またラジカル反応が主たる分解反応であるため、有機塩素化合物を処理する場合においては、特にダイオキシン類の副発生に注意する必要がある。また対象とする還元性物質が効果的に分解されても、必ずしも炭酸ガス等の無害な無機成分まで反応が進むとは限らず、副生成物として高濃度の一酸化炭素などが生成される場合もある。

このように従来技術においては、多種多様な還元性物質を含む気体を処理する方法にはまだ課題が残されていた。

発明の開示

- 5 本発明者らは、上述の課題を解決して、多種多様な還元性物質を含む気体を効率よく分解できる方法を見出すべく、鋭意研究を重ねた結果、水熱電気分解方法によって気体を処理することにより、種々の還元性物質を効率よく分解することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 10 本発明者らは、先に、還元性物質を含む水媒体に対して、所定の条件下で水熱反応と電気分解反応とを同時に行うことによって（水熱電気分解反応）、水素ガス及び酸素ガスの発生を抑制しながら、還元性物質を効率よく分解することができることを見出し、特許出願を行った（国際特許出願PCT/J P 98/03544号：国際公開WO 99/07641号）。国際出願PCT/J P 98/03544号の全ての開示は本明細書に援用される。本発明者らは、更なる研究の結果、この水熱電気分解反応方法を、還元性物質を含む気体の処理に適用して、気体中の還元性物質を分解除去することができることを見出し、本発明を完成した。

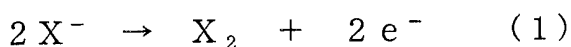
- 15 即ち、本発明の一態様によれば、ハロゲン化物イオンを含む水媒体が充填された反応器中において、100℃以上で水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、還元性物質を含む気体を供給しながら、該反応器中に直流電流を供給することを特徴とする、水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理する方法が提供される。

- 20 また、本発明は、更に、上記方法を行うための装置、即ち、水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理するための装置であって、還元性物質を含む気体のための導入口及び処理された気体を排出するための処理気体排出口を具備する、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器、及び、該反応器の内部で電気分解をするための一対の電極、を有することを特徴とする装置を提供する。

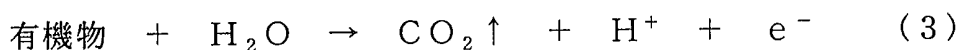
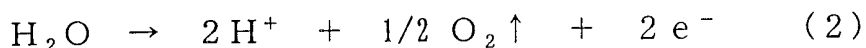
25 本発明においては、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンを含む水媒体と還元性物質を含む気体とを混合させて、所定の高温高圧下で電気分解反応を行わせ、これにより、還元性物質を酸化分解する。電気分解では、陽極で酸化反応が進行

し、酸素ガス、次亜ハロゲン酸等のハロゲン系酸化剤が生成する。また、水熱反応の高温高圧下において、酸素ガス等の酸化剤が共存する場合には、酸化反応がそもそも進行しやすい。そして、本発明では、水熱反応と電気分解とを同時に行うことにより、有機物、アンモニア等の還元性物質を効果的に酸化分解することができる。

本発明の水熱電気分解で進行しうる電極反応を以下に記述する。陽極では以下の反応（１）、（２）、（３）が進行すると思われる。

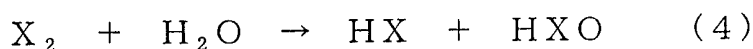


（式中、Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はこれらの任意の組み合わせである。）



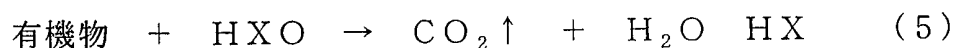
式（１）では、ハロゲン化物イオンが酸化されて、ハロゲン分子が生成する。例えば、Xが塩素原子の場合には、塩素ガスが生成する。式（２）では、水が電気分解されて酸素ガスが生成する。式（３）では、有機物が、直接、陽極で酸化される。式（１）の反応と式（２）の反応とは競合し、何れの反応が有利に進行するかは、陽極の種類等、水媒体中のハロゲン化物イオン濃度などに依存する。塩素発生型電極を用いた場合において、ハロゲン化物イオン濃度が所定の濃度以上のときなどには、式（１）の反応が優先的に進行する。

式（１）により、陽極と電解質との界面に生成したハロゲン分子は、その近傍の水と反応して、次亜ハロゲン酸とハロゲン化水素とを生成する。



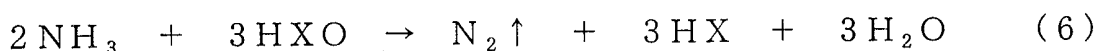
（式中、Xは、上記の意味を有する。）

そして、次亜ハロゲン酸は、優れた酸化剤であり、被処理気体中に含まれる還元性物質を酸化分解することができる。例えば、還元性物質が有機物の場合には、下記の反応で有機物が酸化されると思われる。



（式中、Xは、上記の意味を有する。）

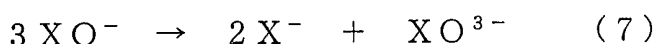
また、還元性物質がアンモニアの場合には、下記の反応でアンモニアが酸化されられると思われる。



次亜ハロゲン酸は、特に、酸性溶液中で酸化剤として優れており、次亜ハロゲン酸が生成する陽極の近傍では、式(2)、式(3)、式(4)等により水素イオンが生成するので、酸性になり易い。従って、陽極の近傍では、次亜ハロゲン酸が酸化剤として特に作用し易いと思われる。

Xが、塩素原子の場合には、次亜ハロゲン酸による酸化反応が還元性物質の分解に特に関与していると思われる。

10 一方、Xが臭素原子又はヨウ素原子の場合には、ハロゲン酸イオンが還元性物質の分解に関与している可能性もある。次亜ハロゲン酸イオンは、塩基性溶液中で不均化してハロゲン酸イオンとハロゲン化物イオンを生成する。



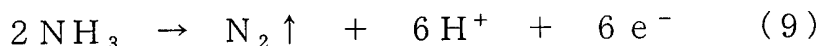
例えば、次亜ハロゲン酸が陰極の近傍に拡散等により移動した場合には、式
15 (7)の反応が起こる場合があると思われる。陰極の近傍では、陰極反応により、水酸化物イオンが生成するので、塩基性になりやすいからである。式(7)の不均化反応の速度は、塩素、臭素、ヨウ素の順序に速くなり、臭素、ヨウ素では定量的にハロゲン酸イオンを得ることができる(F. A. コットン、G. ウィルキンソン、P. L. ガウス、「基礎無機化学」 培風館、1991年、第2版、3
20 79頁)。そして、ハロゲン酸は強酸で、強力な酸化剤である。

式(2)では水の電気分解により、酸素ガスが生成する。ここで、陽極と電解質との界面では、まず、酸素原子が生成していると思われる。かかる酸素原子は、酸素分子よりも、酸化剤としての活性が高く、還元性物質を効率的に酸化することができる。また、酸素分子が生成した場合であっても、水熱酸化反応により、
25 還元性物質を酸化することができる。

還元性物質が有機物である場合には、酸素による酸化反応は下記式によって進行する。



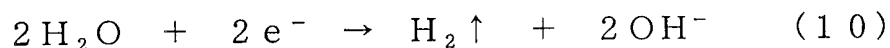
また、式（３）に示すように、有機物、アンモニア等の還元性物質は、電極反応によって、直接、陽極で酸化される場合がある。例えば、還元性物質がアンモニアの場合には、下記式の反応が進行しうる。



- 5 このように、本発明の水熱電気分解では、陽極または陽極近傍において、還元性物質が効率的に酸化分解される反応機構が多く存在する。

一方、陰極で起こりうる反応として以下のものが考えられる。

水は電気分解によって陰極で水素を発生する。

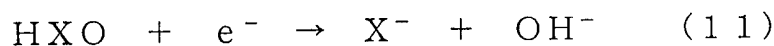


- 10 ここで反応器本体を陰極とすることによって、いわゆるカソード防食が可能となる。

更に、酸化剤が陰極で還元される反応も進行する場合があると思われる。ここで、酸化剤には、陽極で発生した次亜ハロゲン酸等の酸化剤、及び、必要に応じて、外部から投入された酸化剤が含まれる。その反応の例を下記式（１１）、

- 15 （１２）、（１３）に示す。

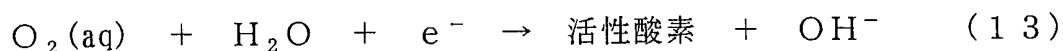
次亜ハロゲン酸は、陰極で還元される。



また、水媒体に溶存している酸素（下記式中、 $\text{O}_2(\text{aq})$ で示す。）も還元される。

- 20 $1/2 \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- \quad (12)$

過酸化水素が存在する場合には、過酸化水素は陰極で還元される。



陰極において、酸化剤が還元される式（１１）、（１２）、（１３）の反応は、式（１０）の水素を発生する反応と競合する。

- 25 本発明者の実験によると、水熱電気分解では、水素を生成する反応より、酸化剤が還元される式（１１）、式（１２）、式（１３）等の反応が、優先的に進行する。これに伴って、水熱電気分解では、水素の発生が抑制され、酸素ガスと水素ガスが反応器内に同時に混存する可能性が低くなり、爆発の危険が低減する。また、次亜ハロゲン酸等の酸化剤が陰極で分解するので、排出水中の酸化剤を無

害化する二次処理が不要となる。例えば、室温での電気分解では、次亜ハロゲン酸イオンが高濃度に発生する。これに対して、高温での電気分解では、次亜ハロゲン酸イオンの発生がほとんど検出されなかった。

反応機構はともかく、本発明により、有機物、アンモニア等の還元性物質は酸化分解され、水素ガス又は酸素ガスの発生を抑制することができる。

本発明によって分解処理することのできる還元性物質としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、メチルメルカプタン、アセトアルデヒドなどの低分子量有機物、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、各種フロン類などの揮発性有機ハロゲン化合物、アンモニア、硫化水素、シアンガスなどが挙げられる。

本発明においては、被処理気体中の還元性物質は、基本的に、水媒体中に溶解された後、水媒体中で電気分解されていると考えられる。

本発明では、 100°C 以上で水媒体の臨界温度以下の温度において、水媒体が液相を維持する圧力の下、水熱反応が行われる。 100°C より低い温度では、水熱反応の速度が低下し、反応時間が長くなるので好ましくない。一方、臨界温度より高い温度では、水媒体の物性が顕著に変化するので、本発明の知見が当然に適用できず、別個の実験が必要となる。例えば、超臨界では、電解質であるハロゲン化物イオン等の溶解度は著しく減少し、電気伝導度が低下する。

本発明では、水熱電気分解反応温度は、 120°C 以上 370°C 以下の温度であることが好ましく、 140°C 以上 370°C 以下の温度であることが更に好ましい。

本発明において、前記水媒体にはハロゲン化物イオンが含まれることが好ましい。ハロゲン化物イオンは水熱電気分解反応において触媒として作用し、分解反応はより効果的に進行する。なお、被処理気体中にハロゲン化有機物質が含まれる場合も同じ触媒効果が得られる。

かかるハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、又は、これらの任意の組み合わせが挙げられ、塩化物イオン又は臭化物イオンが特に好ましい。ハロゲン化物イオンを生成する塩が水媒体に溶解していてもよい。また、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) 等の酸が水媒体に含まれていてもよい。

ハロゲン化物イオンを生成する塩は、無機塩であっても、有機塩であってもよい。例えば、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) 等の酸と、塩基とからなる塩が好ましく用いられる。無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属；塩化カルシウム等のハロゲン化アルカリ土類金属；塩化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウム；
5 トリス（エチレンジアミン）コバルト（ III ）塩化物、トリス（2，2'-ビ
ピリジン）鉄（ II ）臭化物等の錯塩が挙げられる。また、有機塩としては、塩
化テトラエチルアンモニウム等のハロゲン化テトラアルキルアンモニウムであっ
てもよい。更に、アミン類とハロゲン化水素との付加塩（例えば、アニリン・塩
10 化水素）等であってもよい。なお、地下水処理設備などにおける排ガスには、ト
リクロロエチレン等の有機ハロゲン化物が含まれていることが多い。

水媒体が、0.05ミリモル／リットル以上のハロゲン化物イオンを含有する
ことが好ましく、0.5ミリモル／リットル以上のハロゲン化物イオンを含有す
ることが更に好ましく、5ミリモル／リットル以上のハロゲン化物イオンを含有
15 することが更になお好ましい。水媒体の電気分解により、ハロゲン化物イオンが
次亜ハロゲン酸を生成し、水媒体中の還元性物質を酸化するからである。

また、水媒体が、0.05ミリモル／リットル以上の塩化物イオン (Cl^-)
を含有することが好ましく、0.5ミリモル／リットル以上の塩化物イオンを含
有することが好ましく、5ミリモル／リットル以上の塩化物イオンを含有するこ
20 とが更になお好ましい。

さらに、反応系に酸化剤を含ませると、陰極においても活性酸素等が発生し、
分解反応はより迅速に進むことになるのでより好ましい。この酸化剤源としては
被処理気体中に含まれる酸素を用いることができ、不足する場合においては外部
から酸化剤を添加することにより、水素の発生を抑制し、爆発性の混合ガスの形
25 成が避けられる。このような目的で外部から添加することのできる酸化剤として
は、酸素ガス、オゾンガス、過酸化水素、次亜ハロゲン酸が好ましく、酸素ガス
が更に好ましい。酸素ガスとしては、酸素ガスを含有する気体を用いてもよく、
例えば、空気が好適に用いられる。

本発明において酸化剤を外部から添加する場合には、添加する酸化剤の量は、被処理気体中に含まれている還元性物質を完全酸化するのに必要な量の 0.01 から 100 倍の化学当量の範囲であることが好ましい。酸化剤の添加量が、0.01 化学当量未満の場合には、酸化剤をすべて電気的に発生させる必要があり、
5 電気代がかさばるのであまり好ましくない。一方、酸化剤の添加量が 100 当量より多い場合には、必要以上の酸化剤を加圧するために、無駄なエネルギーが消費されることになり、あまり好ましくない。

また、処理対象となる気体が酸性である場合において、水媒体にアルカリを添加することにより、還元性物質を反応室の水媒体により溶解させることができ、
10 還元性物質が効果的に水熱電気分解で分解処理される。逆に処理対象となる気体が塩基性である場合においては、水媒体に酸を添加することにより還元性物質を水媒体により溶解させることができ、還元性物質が効果的に水熱電気分解で分解処理される。なお、本明細書において、気体が「酸性」又は「塩基性」という表現については、気体を水に溶解させた場合に、水が pH 7 以上になるものを「塩
15 基性」の気体、pH 7 以下になるものを「酸性」の気体と称する。

さらに、曝気、蒸留、ストリッピング等の方法で液体媒体にある還元性物質を気体に濃縮移転させると、気体にあらかじめ含まれていなくとも本方法で還元性物質を処理できる。これにより、本発明に係る方法を利用して、還元性物質を含む液体媒体を処理することができる。気体の比熱は水の比熱よりはるかに低いので、水熱反応条件まで気体を加熱する方が通常液体を加熱するよりエネルギー的に有利である。したがって、還元性物質を含む液体媒体を、そのまま水熱電気分解で処理するよりも、上記のような手法で還元性物質を一旦気体中に移転させた後に水熱電気分解で処理すれば、コスト的に有利な場合がある。これは、低分子量還元性物質、揮発性還元性物質の場合、水溶液から簡単に気相に移転できる場合などが特に挙げられる。なお、高分子量物質など、容易に気相に移転できない還元性物質の場合には、気相に移転させるのに膨大なエネルギーを要するために、この限りではない。

本発明の第二の側面では、この水熱電気分解による気体の処理方法が円滑に行われる装置が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明に係る水熱電気分解反応装置の概念を示す図である。

図 2 は、自動制御が可能な、本発明の一態様に係る水熱電気分解反応装置の概要とその計装図である。

図 3 は、排出量が比較的大きい気体を処理するのに適した、自動制御が可能な本発明の一態様に係る水熱電気分解装置の概要とその計装図である。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の水熱電気分解反応を、図 1 を用いて説明する。図 1 は、本発明に係る水熱電気分解反応を行うための水熱電気分解反応装置の一形態の概略図である。

水熱電気分解反応装置は、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器 10 を有し、反応器 10 は、水媒体 47 を保持できる本体 12 とふた 14 とを有する。本体 12 の上部には、フランジ 13 が設けられている。本体 12 のフランジ 13
15 と、ふた 14 の端部とは図示されていない締結具、例えば、ボルトとナットにより固定することができる。反応器 10 としては、例えば、オートクレーブを用いることができる。反応器 10 は、水熱反応の圧力に耐えて、密閉空間を形成する。

反応器 10 の内部には、電気分解をするための一対の電極が設けられている。
20 反応器 10 の本体 12 が金属製の内壁 12s を有し、この内壁が、陰極として作用することができる。例えば、図 1 に示すように、本体 12 全体が金属製であってもよい。この場合には、本体 12 の内壁 12s の腐食を防止することができる。本体 12 とは別個に陰極を設けた場合には、水熱反応の高温、高圧下では、本体 12 の内壁 12s が、ハロゲン化物イオン、例えば、塩化物イオンにより腐食を
25 受けやすくなる。

本体 12 としては、例えば、ハステロイ、インコネル、インコロイ等のニッケル基合金；チタン基合金；炭素鋼、ステンレス鋼等の鋼を用いることができる。ただし、本体 12 の内壁 12s が、白金等の金属からなる被覆層で被覆され、かかる被覆層が陰極として作用してもよい。

また、反応器 10 の本体 12 の内部に陽極 22 が設けられている。陽極の形状には、原則として、制限はない。

本発明では、陽極と陰極との距離が均等であることが好ましい。この距離にばらつきがある場合には、距離が短い部分に局部的に過大な電流が流れ、その部分の陽極の劣化が促進されるからである。本発明では、本体 12 の内壁 12s が、
5 円筒形状を有することが好ましい。また、陽極 22 の外側面 22s も円筒形状を有し、陽極 22 の中心軸が本体 12 の内壁 12 の中心軸と実質的に一致することが好ましい。

また、陽極 22 は、メッシュ又は網を円筒形状に形成したものでもよいし、板
10 を円筒形状に形成したものでもよい。

陽極として作用しうる電極が表面を有し、この表面が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有することが好ましい。例えば、電極そのものがこれらの物質で構成されていてもよい。あるいは、電極の基材の表面がこれらの物質で被覆されていてもよい。

ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金－イリジウム、ルテニウム－錫、ルテニウム－チタンなどが挙げられる。上記した金属等は、耐食性に優れており、陽極として用いる場合に優れた不溶性を示し、且つ塩素ガス等のハロゲン分子の
15 発生効率が高い。塩素発生用の電極としては、特に、パラジウム、ルテニウム、白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。
20

直流電源 24 の正極端子 26 及び負極端子 27 は、それぞれ、ライン 28、29 を介して、陽極 22 及び陰極 12s に接続される。陽極に通電するためのライン 28 は、反応器 10 を貫き、ライン 28 は、反応器 10 と絶縁部材 16 により
25 絶縁されている。本体 12 及びふた 14 が金属製の場合には、ライン 29 は本体 12 又はふた 14 に接続されていればよい。なお、直流電源として、例えば、ダイオード、コンデンサ、抵抗器等を具備する全波整流器を使用して、交流電流を直流電流に変換してもよい。

反応器 10 の内部、好ましくは底部には、混合ノズル 125 が配置され、このノズルを通して、被処理気体及び（好ましい態様においては）酸化剤空気が反応器中に導入される。

5 反応器 10 は、加熱装置 30 で加熱される。加熱装置は、例えば、電気ヒーターであってもよい。また、シリコンオイル等の浴を用いても良い。また、反応器が塔になっている場合には、バーナー等で反応器の外側を加熱してもよい。

10 水熱電気分解装置は、水媒体 47 の温度を測定するための熱電対 32 を有することが好ましい。熱電対としては、例えば、クロメル-アルメル合金、白金合金を用いることができる。図 1 では、反応器 10 のふた 14 には、絶縁部材 18 が設けられ、熱電対 32 が絶縁部材 18 を貫通している。なお、絶縁部材 18 が設けられず、熱電対 32 がふた 14 を直接貫通してもよい。また、熱電対 32 の値に基づいて、加熱装置 32 を制御するための温度制御機構が設けられてもよい。

15 水媒体 47 は、攪拌装置、例えばインペラー 39 で攪拌されることが好ましい。インペラー 39 は、例えば、反応器 10 の中心軸に合致して回転軸を有してもよい。

また、水熱電気分解反応器 10 は、処理済み気体の排出ラインを有する。排出ラインは、ふた 14 に形成された貫通孔 14a により、反応器 10 の内部に連通する。

次に、図 1 の水熱電気分解装置を用いる水熱電気分解方法を説明する。

20 水媒体を含む反応器 10 を、加熱装置 30 により所定の温度まで加熱する。この際、熱電対 32 により、反応器 10 の内部温度をモニターすることが好ましい。所定の温度に達した後、直流電源 24 より、陽極 22 及び陰極として作用する反応器 10 の本体 12 に通電しながら、ノズル 125 を通して、還元性物質を含む被処理気体を導入する。この際、反応器 10 内は加圧状態に保持される。また、25 被処理気体と合わせて酸化剤空気を導入することが好ましい。

反応器 10 内が加圧状態に保持されているため、ノズル 125 から排出される被処理気体及び空気は数ミリ～数十 μ の細かい気泡になっているが、インペラー 39 の高速回転によるせん断力によって、更に微細化および混合攪拌される。インペラーの形状としては遠心式ポンプの形状のものでも良い。このインペラーの

- 回転数としては50rpm～1万rpmの範囲にして置くことが好ましい。50rpm以下であると気泡の微細化及び気体と空気の混合が円滑に進まなくなる。また1万rpm以上であると、渦の発生、回転部の摩耗、軸受けの摩擦熱等が発生する問題が生じ、ハード的に無理が生じてくる。本発明においてインペラーの
- 5 回転には攪拌棒をダイレクトドライブで回転させてもよいが、高温高圧のシール問題を考慮すると図1に示すようにモーター52により駆動させるマグネットドライブ方式の方が好ましい。このインペラーは、気泡の微細化、混合攪拌以外に、遠心力により気体を挿入電極22と反応器の間に押し出す働きを兼ねる。微細化された気体の気泡からは、気体に含まれている還元性物質が水媒体に移りやすくなり、悪臭成分等の溶解性が増すことになる。また気体が酸性である場合、水媒体のpHをアルカリにしておくことにより、さらにこの悪臭成分等の還元性物質が水媒体に溶解する。逆に気体がアルカリである場合においては、水媒体を酸性にしておくことが好ましい。空気の気泡も微細化されることにより、酸素が水媒体に溶解しやすくなる。これらの還元性物質、酸素が溶解した水媒体は、気泡と
- 10 共に挿入電極22と反応器内壁12sの間を上昇していく。水に溶解された還元性物質は陽極である挿入電極22と陰極である反応器内壁22sの間を通過して、電気分解される。陽極においては、ハロゲン素イオン等が電気化学的に発生期状態で生成され、水媒体に溶解している還元性物質を無機化する。その一方、陰極の方では溶存酸素が活性酸素等に変換され、この活性酸素が還元物質を無機化する。また、完全に還元性物質は水媒体に溶解されていなくとも、気泡内の一部の還元性物質は直接これらの電氣的に発生した酸化剤と反応して、気泡内で酸化分解が進むこともあり得る。いずれにしても気泡は微細の方が分解反応は効果的に進むことになる。

処理された気体は空気と共に、排出口14aを通して排出される。

- 25 直流電源24は、電圧を一定とするよりも、電流を一定とする方が好ましい。水媒体の電気分解が進行するにつれて、様々な要因により水媒体の抵抗が変化する。電流を一定とした場合の方が、生成するガス量等の制御が容易になるからである。また、一定の電流を通電するのに必要な電圧をモニターすることにより、反応器の内部でのスケールの付着を把握することができる。

本発明の方法では、陽極の電流密度は、 $0.1 \text{ mA/dm}^2 \sim 500 \text{ A/dm}^2$ であることが好ましい。電流密度が 500 A/dm^2 より高い場合には、陽極の表面が剥離したり、溶出し易くなることがある。一方、電流密度が 0.1 mA/dm^2 より低い場合には、陽極の面積を大きくする必要があり、装置が大型化する。電流密度は、 $10 \text{ mA/dm}^2 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ であることが更に好ましく、 $100 \text{ mA/dm}^2 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ であることが更に好ましい。なお、陽極の新材料が開発された場合には、陽極の電流密度を更に高くすることもできる。

次に、本発明の水熱電気分解を、自動制御下で行う方法について説明する。図2は、本発明の水熱電気分解を自動制御下で行うことのできる装置である。図2に示される装置は処理対象となる気体が少量である場合に特に有効である。有効処理量の目安としては 50 L/min 以下である。後述するが本発明において 50 L/min 以上であれば図3に示す形態の装置を用いる方が好ましい。なお、図2及び図3において、PAは圧力指示計、PCは圧力調節計、FCは流量調節計、TCは温度調節計、LCは液位調節計、 O_2C は酸素濃度調節計、EcCは電気伝導度調節計、pHCはpH調節計をそれぞれ意味する。また、同様に図2及び図3において、各参照番号は次の要素を指す：10／水熱電気分解反応器；22／電極；30／加熱装置；39／攪拌インペラー；40／反応器胴；41／挿入電極；42／挿入電極通電部；43／陽極通電部；44／陰極通電部；45／直流電源；46／攪拌棒；47／水媒体；48／反応器内気相部；49／液面；50／反応器蓋；51／攪拌棒駆動用マグネット；52／マグネット回転用モーター；53／電気ヒーター；55／熱電対；100／被処理気体取り込み流路；103／高圧コンプレッサー；105／気体用アкумуляター；106／圧力調節計；107／気体流路；108／気体二次圧調節バルブ；109／気体二次圧流路；110／二次圧調節計；111／流量調節計；112／流量調整バルブ；114／熱交換器；115／スパイラル加熱器；117／サイリスター調節計；120／ヒーター炉温調節計；121／ヒーター気体温度調節計；124／気流路；125／気体挿入ノズル；130／空気取り込み流路；131／高圧コンプレッサー；132／空気流路；133／空気アкумуляター；134／圧力調節計；135／二次圧調整バルブ；136／二次圧流路；137／二次圧力調節

- 計；138／流量調節計；139／流量調節バルブ；140／空気流路；141／熱交換器；142／スパイラルヒーター；143／サイリスターレギュレーター；147／炉温調節計；148／空気温度調節計；160／ハロゲン化物イオン媒体供給流路；161／酸又はアルカリ水溶液供給流路；162／水源供給流路；167／水媒体調節タンク；170／高压ポンプ吸引流路；171／高压ポンプ；174／アキュムレーター；176／圧力調節計；178／水媒体逃がし量調節バルブ；179／水媒体戻り流路；180／水媒体流量調節計；181／水媒体流量調節バルブ；182／水媒体流路；201／反応器下部蓋；202／反応器胴部；203／反応器上部蓋；204／挿入電極；205／挿入電極内充填物；206／電気ヒーター；207／サイリスターレギュレーター；208／反応器炉温調節計；209／反応器内部温度調節計；210／熱伝対；212／絶縁部剤；213／挿入電極通電部；214／陽極通電部；215／直流電源；216／反応器液面調節計；217／液面制御用導圧管上部；218／液面制御用導圧管下部；220／処理気体反応器出口；223／反応器圧力調節計；224／反応器圧力調節バルブ；226／気液分離器；227／デミスター；228／液面調節用バルブ；229／液面調節計；230／気液分離器圧力調節計；231／気液分離器圧力調節バルブ；232／酸素濃度調節計；233／pH調節計；234／処理水媒体流路；235／処理水媒体貯蔵タンク；240／ベント；241／水媒体取り出し流路；242／水媒体冷却部；243／液面調節バルブ；244／水媒体流路；

本発明において反応媒体となる水媒体は調整タンク167であらかじめ調整される。調整タンク167には、水や添加されるハロゲン化物、或いは必要によって用いられるpH調整用の酸、アルカリなどが、ライン160、161、162を通して導入される。水媒体の水質は特に限定するものではなく、市水、工業用水、水熱電気分解処理水等をもちいてもよい。水媒体はまずハロゲンイオン濃度が5mg/L～20wt%の範囲になるように調整することが好ましい。さらに処理対象となる気体の性質をあらかじめ把握しておいて、水媒体のpH調整をタンク167で行っておくことが好ましい。処理する気体が酸性ガスである場合においては調整タンク167の水媒体のpHをアルカリを添加することによって7.5

～1.3の範囲に調整して置くことが好ましい。処理する気体がアルカリ性である場合には調整タンク167の水媒体のpHを酸を添加することによって1～6.5の範囲に調整して置くことが好ましい。調整された水媒体は流路170を介して高圧ポンプ171へ吸引される。高圧ポンプ171で水媒体は、反応圧力より約3MPa高い圧力まで加圧される。この圧力の調整は、圧力調節機176で行われる。すなわち高圧ポンプ171の加圧により圧力が反応圧力+3MPa以上になるとバルブ178が開の方向へ移行し、圧力を下げる働きを行う。このようにしてポンプの排出側の圧力は常に一定にされる。高圧ポンプ171は液体を加圧するため、気体を封入したアキュムレーター174を設けることにより、

10 ポンプの圧力変動を吸収することが可能であり、バルブ178で円滑な圧力制御が可能となる。なお、このポンプの排出側を一定の圧力にしておく必要性は流量調節計180が円滑に作動するためである。本発明において、流量調節計のセンサーとしては、オリフィス式またはマスフローコントローラーで使用される熱伝導式のいずれでも使用可能であるが、通常流量センサーが設置されている流路を、

15 一定の圧力に維持しておかないと誤数値を示すことがある。流量調節計180は流量調節バルブ181を作動させ、所定の流量で流路182に水媒体を流通させる。なお、流路182においての圧力は反応圧力となる。水媒体は反応器の上部に挿入され、反応器内の水媒体と混合される。

その一方、還元性物質を含む気体は流路100より本発明に取り込まれる。気体はコンプレッサー103において反応圧力より高い圧力まで加圧され、アキュムレーター105に一次保留される。アキュムレーター105には圧力センサーが装備されており、アキュムレーター内の圧力が約反応圧力+1MPa以下になると、コンプレッサー103が作動し、反応圧力+3MPaになると停止する制御をかけておくことが好ましい。常にアキュムレーター105の圧力を反応圧力+1MPa

25 a～反応圧力+3MPaの範囲になるように自動制御することが好ましい。気体は、さらに流路107を介してバルブ108において反応圧力+0.5MPa程度に減圧される。この減圧バルブ108は二次圧調整バルブである。二次圧調整バルブとしては、ばね式または図1に示してあるように圧力センサー110を設けて空気稼動制御バルブ方式でもよい。いずれの方法にしてもバルブ112の一

次側が常に一定圧力になるようにすることが好ましい。流路 1 0 9 において一定圧に維持されている気体は流量調整バルブ 1 1 2 の作動で所定が流量反応器内に挿入される。流量調節計 1 1 1 のセンサーとしてはオリフィス式でもよいし、マスフローコントローラーでもよい。本発明において特に流量制御方式は限定されるものではないが、一定の所定流量が反応器挿入されるように制御を行うことが好ましい。一定の流量で反応器に挿入しないと、反応器に挿入される還元性物質挿入量の変動し、反応器から未分解の還元性物質が排出されることも有り得る。流量調節バルブを流通する気体は熱交換器 1 1 4 で予熱され、混合ノズル 1 2 5 に挿入される。

- 10 混合ノズル 1 2 5 では酸化剤を含む空気と混合され、反応器 4 0 に挿入される。酸化剤として用いる空気は流路 1 3 0 から取り込まれる。ついでコンプレッサー 1 3 1 で反応圧力より、約 3 MP a 高い圧力まで加圧される。加圧された空気は圧力調節計 1 3 4 装備のアクムレーター 1 3 3 に一次貯蔵される。アクムレーター 1 3 3 には圧力センサーが装備されており、アクムレーター内の圧力が約反応圧力 + 1 MP a 以下になると、コンプレッサー 1 3 1 が作動し、反応圧力 + 3 MP a になると停止する制御をかけておくことが好ましい。常にアクムレーター 1 3 3 の圧力を反応圧力 + 1 MP a ~ 反応圧力 + 3 MP a の範囲になるように自動制御することが好ましい。加圧空気は、さらにバルブ 1 3 5 において反応圧力 + 0.5 MP a 程度に減圧される。この減圧バルブ 1 3 5 は二次圧調整バルブである。二次圧調整バルブとしては、ばね式または図 1 に示してあるように圧力センサー 1 3 7 を設けて空気稼動制御バルブ方式でもよい。いずれの方法にしてもバルブ 1 3 9 の一次側が常に一定圧力になるようにすることが好ましい。流路 1 3 5 において一定圧に維持されている気体は流量調整バルブ 1 3 9 の作動で所定流量反応器内に挿入される。流量調節計 1 3 8 のセンサーとしてはオリフィス式でもよいし、マスフローコントローラーでもよい。本発明において特に流量制御方式は限定されるものではないが、一定の所定空気流量が反応器挿入されるように制御を行うことが好ましい。一定の流量で反応器に挿入されないと、酸化剤が不足する場合も想定され、反応器から未分解の還元性物質が排出されることも有り得る。さらに、水熱電解反応器で酸化剤が不足すると、陰極となっている反応

器胴の内壁から水素の発生が活発化し、爆発性ガスの形成の問題が想定される。このように、酸化剤である空気は制御された流量を反応器に挿入することが重要である。この流量を測定するには流量調節計 1 3 8 が設置されている流路 1 3 6 の圧力を常に一定に保持しておくことが重要である。流量調節バルブを流通した気体は熱交換器 1 4 1 で予熱され、混合ノズル 1 2 5 に挿入される。

水熱電気分解反応器中での気体、空気、水媒体の流れ及び反応については、上記において図 1 を参照して説明したものと同様である。なお、図 2 に示す態様の装置において、気体の流量が 50 NL/min 以上であると、電極間に空隙率が高くなり、結果的に電極間の電気抵抗が高くなり、所定の電流を通電させるのに電圧が著しく高くなる問題が生じる。従って、図 2 に示す態様の装置は、処理する気体の流量が 50 NL/min 以下の場合に経済的である。なお、水媒体は反応媒体、ハロゲン素イオンは触媒として作用するため、実質的な水媒体の消費量は非常に少ない。どちらかというと、還元性物質の酸化反応により水と、炭酸ガス等が発生するため、水は反応器の中で増える傾向にある。なお、水媒体の pH 等は還元性物質が溶解するまたは電解反応が進行するのに伴い変化していくので、少量抜き取りを行い、新しい水媒体を反応器に供給することが好ましい。水媒体の抜き出しは反応器の下部に設けてある流路 2 4 1 から行う。この抜き取りの流量は液面制御 2 1 6で行う。すなわち、反応器内の液面が高くなってくると、液位調節計がバルブ 2 4 3 を開に方向に作動し、適量反応器から水媒体を抜き出す。なお、高温の水媒体が直接バルブ 2 4 3 に接すると、バルブのシール部分の耐熱の問題があり、もれなどが生じる場合があり、図 2 に示す冷却器 2 4 2 をバルブ 2 4 3 の手前に設けることが好ましい。なお、抜き取る流量は少ないので 2 4 2 の冷却器は空冷で十分である。補充する水媒体は反応器の上部部分に挿入され、挿入電極と反応器壁を上昇してきた水媒体と混合して挿入電極の 4 1 の中側を下流に進む。このため挿入電極の形状として円筒状のものが好ましい。従って、水媒体の反応器内での流れとして、電極の外側において上昇し、電極の中側において沈降する流れが形成される。この流れをより活発化させるのに攪拌棒 4 1 に羽をつけるのも有効である。インペラー 3 9 に工夫をしてこの電極内沈降速度を加速させるのも有効な手法である。

処理された気体は空気と共に流路 2 2 0 から取り出される。なお、この処理気体は高温になっているため、熱交換器 1 1 4 及び 1 4 1 で冷却される。冷却された処理気体はついで減圧バルブ 2 2 4 を解して気液分離器に挿入される。減圧バルブ 2 2 4 の一次側まで反応圧力である。減圧バルブ 2 2 4 は圧力調節計 2 2 3 で制御される。圧力調節計 2 2 3 が反応圧力を決定する。通常、反応温度の飽和蒸気圧より 0. 0 1 ~ 5 MP a 高めの圧力数値にこの圧力調節計 2 2 3 を設定して置くことが好ましい。0. 0 1 MP a 以下であると、反応系に小さな圧力変動がおきると、反応器 4 0 内の水媒体が蒸発し、大量の水蒸気が流路 2 2 0 に入り込み、反応器のから吹き現象などが起こる。から吹き現象が起こると反応器の中、電極などに還元性物質の付着、塩類の付着、スケーリングの発生などが起こり、安定的な連続運転が阻害される。また、飽和蒸気圧より 5 MP a 以上で運転すると、必要以上の圧力を維持するための装置設計が要求され、装置製作のコストが高くなる問題が生じる。

気液分離器に挿入された気体はデミスターを通過し、圧力調整バルブ 2 3 1 を介して大気放流される。流路 2 2 0 から排出される処理気体は反応温度と平行になる少量の水蒸気が含まれているのでここではデミスターを通過させて水分をとすことが好ましい。なお、気液分離器の圧力は圧力調節器 2 3 0 を用いて、常圧より 0. 0 0 1 MP a ~ 1 MP a 高い範囲に調整しておくことが好ましい。凝縮した水、または流路 2 4 1 から取り出した水媒体の気液分離からの抜き出しは、液面制御で行われ、バルブ 2 2 8 から取り出される。バルブ 2 2 8 は多少の圧力損失を伴うので気液分離器を若干加圧しておいた方が円滑に水媒体の抜き出しが行える。バルブ 2 3 1 を通過した処理気体は酸素濃度調節計 2 3 2 で酸素濃度が読み取られ、空気流量調節計 1 3 8 の設定値を制御する。ここで酸素濃度調節計は酸素濃度が 0. 0 1 v o l % 以上となるように設定して置くことが好ましい。

処理気体に酸素濃度が低くなると、水熱電気分解反応器で水素の発生が著しく増える。すなわち水熱電気分解反応は、外部から挿入された酸化剤が実質的に存在しない場合、水の酸素原子を用いて酸化分解反応を促進する。従って水の余った水素原子が水素ガスとして発生する。この水素ガスの発生を抑制するには水熱電気分解反応場に酸素を十分供給する必要がある。高温、高圧となっている水

熱電気分解反応器の酸素濃度を測定することは困難であるので、本発明のように減圧、冷却された処理気体の酸素濃度をモニタリングして、水熱電気分解反応器に供給する酸化剤の量を決定するのが有効である。なお、いうまでもなく、還元性物質を酸化分解するのにすでに酸素などの酸化剤が気体に含まれている場合に

5 おいては、自動的に空気流量調節計 1 3 8 が空気の圧入を遮断する方向に動く。

以上のように本発明において、高度な自動化が駆使された装置で還元性物質を含む気体が安定的且つ連続に処理される。

本発明のもう一つの一実施形態として、図 3 を用いて説明する。図 3 に示される装置は処理対象となる気体が大量である場合において特に有効である。目安として

10 しては 5 0 L / m i n 以上の気体流量を処理する場合において特に有効である。

水媒体、空気、気体の圧入機構及び制御は図 2 の実施形態同様である。異なる点は、圧入する気体及び空気を加熱する機構と水熱電気分解反応器内の機構である。すなわち、大量の気体を処理しようする場合においては、気体、空気を加熱するのに熱交換器のみでは不十分となる。特に、スタートアップ時には反応器ヒーター 2 0 6 のみで加熱すると、反応温度に到達するのに長い時間を要することになる。したがって、図 3 に示す態様の装置においては、被処理気体及び酸化剤

15 空気は、それぞれ、熱交換器 1 1 4 及び 1 4 1 を通過して昇温せしめられた後、加熱装置 1 1 7 及び 1 4 3 によって加熱される。なお、加熱装置の間では、配管をそれぞれコイル状にして (1 1 5 、 1 4 2) 、加熱効率を高めることが好ましい。

20 い。加熱装置内の温度及び加熱装置出口における非加熱体の温度を、温度センサー 1 2 0 / 1 2 1 及び 1 4 7 / 1 4 8 によって測定して、加熱を制御することが望ましい。なお、被処理気体及び酸化剤空気は、水熱電気分解反応装置における所定の反応温度まで加熱することが望ましい。なお、本発明においては、加熱装置は電気ヒーター方式のみに限定されるものではなく、オイルバーナー加熱方式、

25 熱媒体加熱方式などの既存の流体加熱方式を利用することもできる。

ついで反応器内の水媒体、気体、空気の挙動と進行する分解反応工程を説明する。まず気体及び空気は加熱された状態で、混合ノズル 1 2 5 を介して反応器 2 0 2 に挿入される。混合ノズルに関して、本発明では特に形状を限定するものではないが、極力空気と気体の混合状態を促進させ、微細な気泡を発生させる形状

が好ましい。ノズル 1 2 5 から挿入された気体及び空気の気泡は、反応器 2 0 2 の内部の水媒体 4 7 の中を、浮力によって挿入電極 2 0 4 の内側を通過して上昇していく。本態様においては、挿入電極は 2 0 4 は、円筒形の形状を有している。この上昇過程で気体に含まれている還元性物質は気体から水媒体へと吸収されていく。この水媒体の吸収機構としては、水熱雰囲気下での還元性物質の溶解度増加があげられる。高温高圧水の誘電率は温度の上昇に伴い、低下する。すなわち、常温常圧の水に溶解度が低い物質でも一部溶解するようになる。さらに、気体が酸性である場合においては、水媒体を塩基性にしておくと、吸収はより増加することになる。逆に気体が塩基性である場合においては、水媒体を酸性にしておくと、吸収はより増加することになる。このように、この図 3 に示してある反応器では、気体に含まれている還元性物質を水媒体に移転させることが重要なステップとなる。さらに、吸収を増加させるのに、気体、空気と水媒体の接触を促進させるために円筒形の挿入電極 2 0 4 の内部に絶縁物質の充填剤 2 0 5 を挿入しておくことが有効である。この絶縁物質の充填剤としては、セラミックス材料（シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、アルミナ、単結晶アルミナ、チタニア）などが使用できる。形状としては球形、円筒形、ラッシリングなどの形状が使用できる。これにより、水媒体と気体、空気の接触効率の向上が達成され、気体、空気中の還元性物質の水媒体中への溶解が高められる。水媒体に吸収された気体中の還元性物質は挿入電極の内側を上昇し、ついで挿入電極の外側を水媒体の流れによって沈降していく。還元性物質が除去された気体及び空気の一部は直接浮力によって上昇し、流路 2 2 0 を介して反応器から排出される。その一方、水媒体に含まれている還元性物質は、沈降する課程で陰極となっている反応器 2 0 2 の内壁と挿入電極 2 0 4 の間で進行する水熱電気分解酸化によって無害な成分に無機化される。このように電気化学反応が進行する反応場には、基本的に気泡が存在せず、電極間に印加する電圧が低く押さえることが可能となる。

更に本発明においては、水媒体中に含ませるハロゲン化物イオンに代えて、或いはこれと組み合わせて、強酸イオンを用いることもできる。即ち、本発明の他の態様においては、強酸イオンを含む水媒体が充填された反応器中において、1 0 0℃以上で水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持す

る圧力の下、還元性物質を含む気体を供給しながら、該反応器中に直流電流を供給することを特徴とする、水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理する方法が提供される。

- この目的で用いられる強酸イオンは、25℃における解離定数（ pK ）が3.5以下の強酸に対応するイオンであることが好ましく、25℃における解離定数が2.5以下の強酸に対応するイオンであることが更に好ましい。また、強酸イオンに対応する酸がプロトン性(protic)であることが好ましい。

- 強酸イオンは、無機酸イオンであってもよいし、有機酸イオンであってもよい。もっとも、強酸は無機酸イオンであることが好ましい。有機酸イオンは、水熱電気分解が進行するにつれて、分解する場合があるからである。

無機強酸イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、リン酸イオン（ PO_4^{3-} ）が挙げられる。有機強酸イオンとしては、例えば、トリフルオロ酢酸イオン（ CF_3COO^- ）等が挙げられる。

- 15 強酸イオンは、酸として存在していてもよいし、塩として存在していてもよい。塩の場合には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の無機陽イオン、又は、有機陽イオンとともに塩を形成してもよい。

- 本発明に係る水熱電気分解によるガス処理方法及びガス処理装置においては、反応媒体である水媒体中に導電性の粒子を含ませることによって、水熱電気分解
20 反応器における電極表面積を実質的に増大させて、水熱電気分解反応器の処理能力及び処理効率を大幅に向上させることができる。

- 即ち、水媒体中に導電性の粒子を含めると、水熱電気分解反応器における本来の陰極と本来の陽極との間に、水及び導電性粒子を含む水媒体が位置することになる。そして、本来の陰極と本来の陽極との間に直流電圧を印可すると、電場の作用によって、個々の導電性粒子において、本来の陰極に向けた表面が陽極として作用し、一方、本来の陽極に向けた表面が陰極として作用する。従って、本来の陰極と、個々の導電性粒子の陽極として作用する表面との間に、局所的に電流が流れることになり、また、本来の陽極と導電性粒子の陰極として作用する表面との間にも局所的に電流が流れることになる。更に、例えば、二つの導電性粒

子が互いに接触することなく、近傍に位置している場合において、一方の導電性粒子の陽極表面が、他方の導電性粒子の陰極表面と向かい合っているときなどには、その陽極表面とその陰極表面との間に局所的に電流が流れることになる。このように二つの導電性粒子の間に限られず、互いに離散している多数の導電性粒子の間にも、ある導電性粒子の陽極表面と、別の導電性粒子の陰極表面との間に相互に電流が流れると思われる。

このように、水媒体中に導電性粒子が存在する場合には、水媒体中に導電性粒子が存在しない場合と比べて、本来の陽極と本来の陰極との間に流れる電流が増加し、かつ、本来の陽極と本来の陰極との間の電圧が増加することになる。従って、本来の陽極及び本来の陰極の表面積を増やさなくても、多量の電力を水媒体に供給することができ、水熱電気分解装置の処理能力並びに処理効率を大幅に向上させることができる。

水媒体中に導電性の粒子を含ませる方法としては、例えば図2に示す水熱電気分解装置において、水媒体調整タンク167中に、制御量の導電性粒子を供給する供給装置（図示せず）を設ければよい。なお、この場合には、水媒体の抜き出し流路241にサイクロン等の粒子分離器（図示せず）を配置して、抜き出された水媒体中に含まれる導電性粒子を抜き出すことが好ましい。抜き出された導電性粒子は、再び水媒体調整タンク167中に再循環することができる。

この目的で用いられる導電性粒子は、その全体が導電性物質から構成されていてもよい。また、導電性物質の表面が別個の導電性物質で被覆されている粒子でもよいし、導電性でない物質の表面が導電性物質で被覆されている粒子でもよい。また、導電性粒子の表面が腐食等により、絶縁性の酸化物等が生成していても、粒子全体として導電性であれば、導電性粒子である。

導電性物質から構成されている粒子としては、例えば、炭素からなる粒子、金属からなる粒子、導電性酸化物からなる粒子が挙げられる。炭素からなる粒子としては、例えば、グラファイトからなる粒子が挙げられる。金属からなる粒子にはいわゆる金属粉が含まれ、例えば、鉄粉、銅粉、銀粉、ニッケル粉、コバルト粉、アルミニウム粉等が挙げられる。導電性酸化物からなる粒子としては、フェライト、酸化ルテニウムからなる粒子が挙げられる。コスト的には鉄粉、アルミ

ニウム粉が好ましい。また、鉄粉には、鋼（ステンレス鋼を含む）、铸铁等を機械加工をした際に発生する屑を粉状にしたものも含まれる。

導電性物質の表面が別個の導電性物質で被覆されている粒子としては、金属粒子の表面を異なる金属薄膜が被覆している粒子、例えば、銅粒子の表面が白金で被覆されている粒子が挙げられる。

導電性でない物質の表面が導電性物質で被覆されている粒子としては、酸化物粉体の表面に金属薄膜を被覆している粒子が挙げられる。例えば、酸化アルミニウム粒子の表面が銅でコーティングされている粒子である。

導電性又は導電性でない酸化物粉体の表面が導電性酸化物で被覆している粒子もある。例えば、酸化ジルコニウム粒子の表面が酸化イリジウムで被覆されている粒子、二酸化ケイ素粒子の表面が酸化ルテニウムで被覆されている粒子が挙げられる。

更に、合成高分子ポリマーの表面に金属又は導電性酸化物が被覆されている場合も挙げられる。例えば、ポリエチレングリコールからなるポリマーの表面が酸化ルテニウムで被覆されている粒子である。

被覆の方法としては、金属薄膜の場合には、電気メッキ、無電解メッキ、スパッタリング、物理蒸着、化学蒸着等が挙げられる。導電性酸化物薄膜の場合には、焼成、スパッタリング、物理蒸着、化学蒸着等が挙げられる。

これらの導電性粒子には、ハロゲン化物イオン等の強酸イオンの存在下、高温、高圧で電流が流れることになる。導電性粒子は、このような条件で、溶解、腐食するものを使い捨てにしてもよいし、化学的に安定であるものを再利用してもよい。使い捨てにする場合には、コスト的には鉄粉、アルミニウム粉などが好ましい。再利用する場合には、耐食性に優れており、導電性粒子に電流が流れた場合であっても、不溶性を示すことが好ましい。

再利用する場合では、導電性粒子が導電性物質から構成されている場合の導電性物質、又は、導電性粒子の表面が導電性物質で被覆されている場合の導電性物質が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、銅、ニッケル、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有することが好ましい。

- ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、銅、ニッケル、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金－イリジウム、ルテニウム－錫、ルテニウム－チタンなどが挙げられる。実施態様によっては、特に、
- 5 パラジウム、ルテニウム、白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。

導電性粒子の形状には制限がなく、球形状、棒形状、円盤形状、T字形状、ドーナツ形状、筒形状、ファイバー等であってもよい。また、中空の粒子であってもよい。

- 10 導電性粒子の寸法は、陽極と陰極との間隔よりも短いことが好ましい。導電性粒子の平均寸法(size)は、1 cm以下が好ましく、5 mm以下が更に好ましく、1 mm以下が更に好ましく、0.5 mm以下が更に好ましい。例えば、導電性粒子が球形状の場合には、その寸法は、その直径を意味する。導電性粒子が棒形状、筒形状の場合には、その寸法は、その長さを意味する。導電性粒子の
- 15 寸法は、均一であってもよいし、大きなばらつきがあってもよい。

導電性粒子が棒形状、筒形状の場合には、棒又は筒の直径に対する長さ、即ち、直径を1としたときのその長さは、0.1～1000であることが好ましく、0.5～100であることが更に好ましい。

- 水媒体中には、0.01重量%以上の導電性粒子が含有することが好ましく、
- 20 0.1重量%以上の導電性粒子が含有することが更に好ましい。導電性粒子が0.01重量%という微量、被処理物中に存在する場合であっても、本来の電極の間に流れる電流を増加することができ、また、その間の電圧を増加することができる。

- 水媒体中には、30重量%以下の導電性粒子を含有することが好ましく、10
- 25 重量%以下の導電性粒子を含有することが更に好ましい。導電性粒子の含有量が30重量%より多い場合には、被処理物の流動性に悪影響を与え、また、電極間でショートする確率が顕著に高くなる。

被処理物中の導電性粒子の含有量は、反応室に被処理物を供給する供給ラインでの含有量である。反応室の内部では、導電性粒子は必ずしも均一に分布してな

いので、その含有量を正確に求めることが困難だからである。例えば、反応室が筒形状を有していて、被処理物を下部から上部に移送させる場合には、反応室の下部では、導電性粒子の濃度が高くなる傾向にある。

図2に示す水熱電気分解反応装置で硫化水素50ppm及びメチルメルカプタン50ppm（窒素バランス）の混合気体を処理した。混合気体の流量は0.5L/min、酸化剤空気の流量も同じく0.5L/minとした。水媒体として濃度0.5wt%NaCl水溶液を用いた。また水媒体のpHは、NaOHを添加してpH10に調整した。水媒体の挿入量は1mL/minに設定した。反応器の温度は250℃に設定し、反応圧力は7MPaに設定した。反応温度、反応圧力が所定の温度に到達後に12Aの直流電源を反応器と挿入電極に通電させた。反応器本体を陰極、挿入電極を陽極とした。定常状態になった時の処理気体の硫化水素及びメチルメルカプタンの濃度を検値管で調べたところ、両方とも1ppm以下であり、無臭であった。

以下の実施例によって、本発明を更に具体的に説明する。この実施例は本発明を限定するものではない。

実施例1

図2に示す水熱電気分解反応装置で硫化水素50ppm及びメチルメルカプタン50ppm（窒素バランス）の混合気体を処理した。混合気体の流量は0.5L/min、酸化剤空気の流量も同じく0.5L/minとした。水媒体として濃度0.5wt%NaCl水溶液を用いた。また水媒体のpHは、NaOHを添加してpH10に調整した。水媒体の挿入量は1mL/minに設定した。反応器の温度は250℃に設定し、反応圧力は7MPaに設定した。反応温度、反応圧力が所定の温度に到達後に12Aの直流電源を反応器と挿入電極に通電させた。反応器本体を陰極、挿入電極を陽極とした。定常状態になった時の処理気体の硫化水素及びメチルメルカプタンの濃度を検値管で調べたところ、両方とも1ppm以下であり、無臭であった。

産業上の利用の可能性

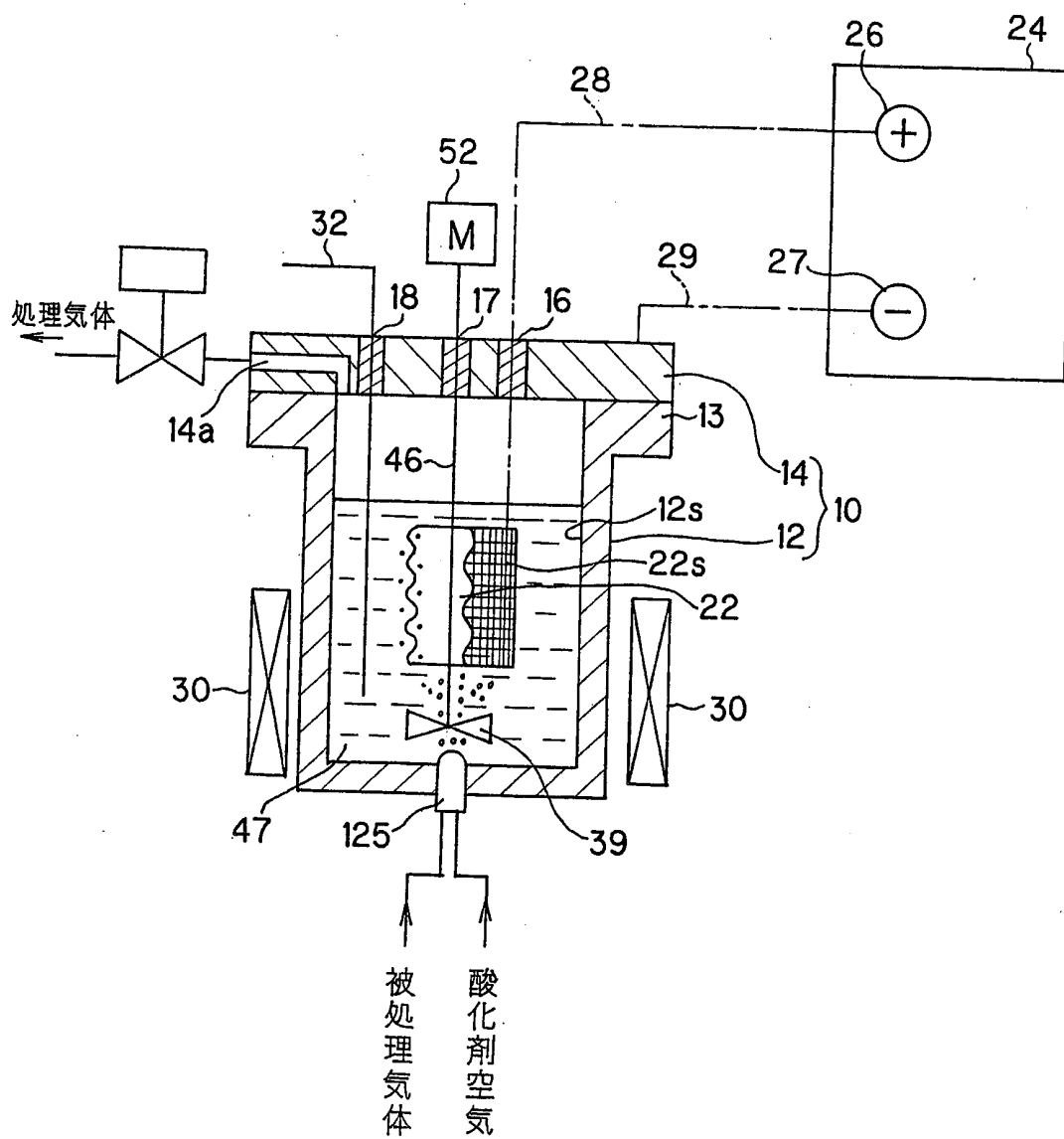
- 本発明によれば、多種多様な還元性物質を含む気体を処理して、還元性物質を効率よく分解できる方法及び装置が提供される。また、本発明に係る方法及び装置は、液体媒体中に含まれる還元性物質を気体に移転させ、これを被処理気体として処理することにより、液体媒体中に含まれる還元性物質を処理することにも
- 5 適用することができる。

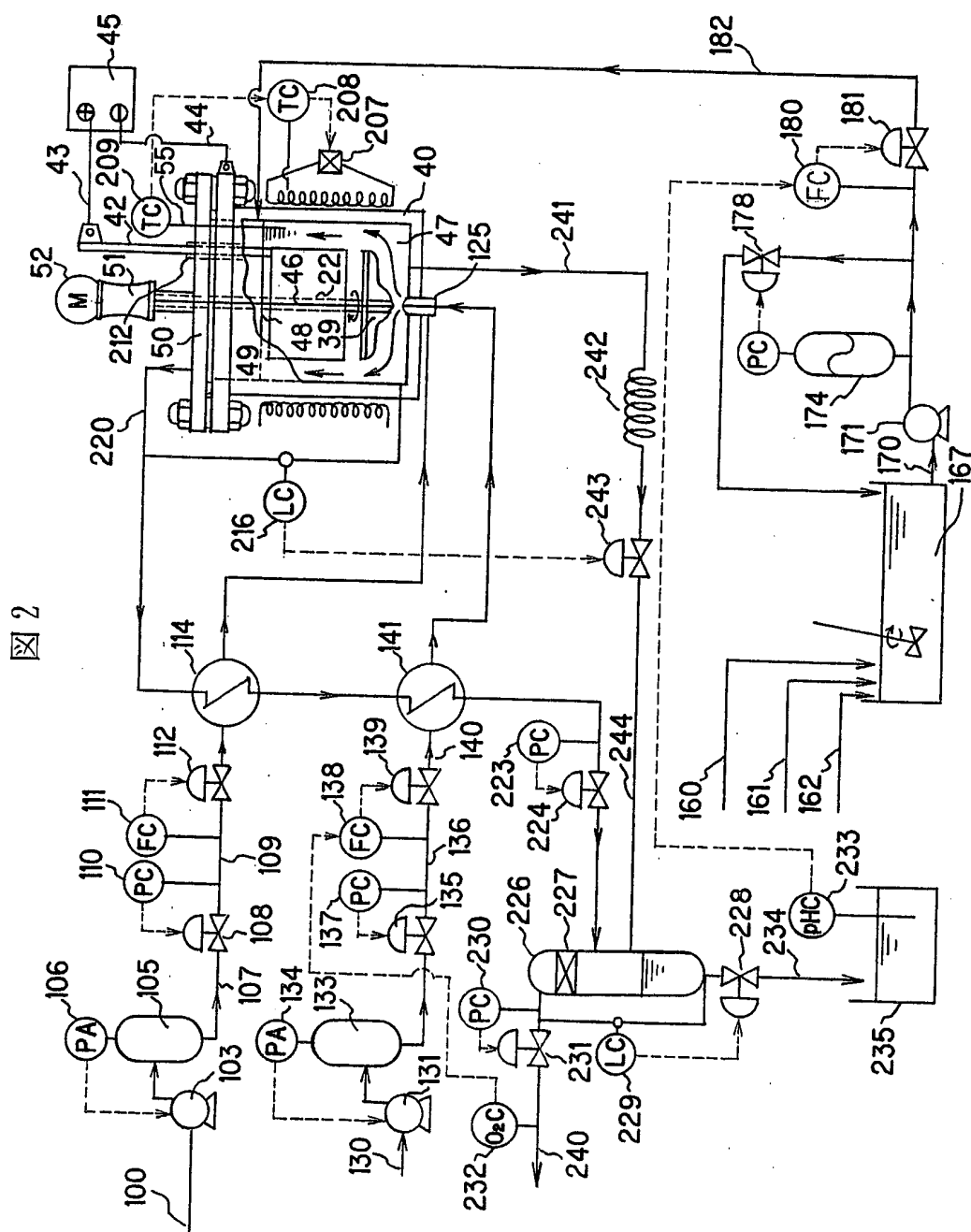
請求の範囲

1. ハロゲン化物イオンを含む水媒体が充填された反応器中において、100℃以上で水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、還元性物質を含む被処理気体を供給しながら、該反応器中に直流電流を供給することを特徴とする、水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理する方法。
2. 被処理気体がハロゲン化有機物質を含む請求項1に記載の方法。
3. 前記水媒体に酸化剤を含ませる工程を更に有する請求項1又は2に記載の方法。
4. 前記酸化剤として、被処理気体中の酸素を用いる請求項3に記載の方法。
5. 前記酸化剤として、空気を反応系に加える請求項3に記載の方法。
6. 前記還元性物質を含む被処理気体が酸性であり、前記水媒体にアルカリを添加する工程を更に含む請求項1～5のいずれかに記載の方法。
7. 前記還元性物質を含む被処理気体が塩基性であり、前記水媒体に酸を添加する工程を更に含む上記請求項1～5のいずれかに記載の方法。
8. 強酸イオンを含む水媒体が充填された反応器中において、100℃以上で水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、還元性物質を含む被処理気体を供給しながら、該反応器中に直流電流を供給することを特徴とする、水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理する方法。
9. 液体媒体中に含まれる還元性物質を気体に移転させ、これを被処理気体として供給して請求項1～8のいずれかに記載の方法により処理することを特徴とする、液体媒体中に含まれる還元性物質を処理する方法。
10. 水媒体中に、導電性の粒子を加える工程を更に含む請求項1～9のいずれかに記載の方法。
11. 反応器で処理した後の水媒体から導電性粒子を分離する工程を更に含む請求項10に記載の方法。

- 1 2. 水熱電気分解によって、還元性物質を含む気体を処理するための装置であって、還元性物質を含む気体のための導入口及び処理された気体を排出するための処理気体排出口を具備する、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器、及び、該反応器の内部で電気分解をするための一対の電極、を有することを
- 5 特徴とする装置。
- 1 3. 反応器を加熱するための加熱装置を更に有する請求項 1 2 に記載の装置。
- 1 4. 水媒体を導入するための導入口、及び使用済みの水媒体を排出するための排出口を更に具備する請求項 1 2 又は 1 3 に記載の装置。
- 10 1 5. 酸化剤を反応器中に導入するための手段を更に具備する請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれかに記載の装置。
- 1 6. 酸化剤を導入するための手段が、被処理気体との混合ノズルである請求項 1 5 に記載の装置。
- 1 7. 被処理気体を、反応器中に導入する前に加熱するための加熱手段を
- 15 更に有する請求項 1 2 ～ 1 6 のいずれかに記載の装置。
- 1 8. 酸化剤を、反応器中に導入する前に加熱するための加熱手段を更に有する請求項 1 5 に記載の装置。
- 1 9. 電極が円筒形の形状である請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれかに記載の装置。
- 20 2 0. 円筒形の電極の内部に充填剤が充填されている請求項 1 9 に記載の装置。
- 2 1. 前記充填剤が、球形、円筒形、ラッシリングの形状のセラミクス材料である請求項 2 0 に記載の装置。
- 2 2. 水媒体中に導電性の粒子を供給する供給装置を具備する請求項 1 2 ～
- 25 2 1 のいずれかに記載の装置。
- 2 3. 反応器で処理された水媒体から導電性の粒子を分離するための分離装置を具備する請求項 2 2 に記載の装置。
- 2 4. 前記分離装置が液体サイクロンを含む請求項 2 3 に記載の装置。
- 2 5. 前記分離装置がフィルタ装置を含む請求項 2 3 に記載の装置。

図 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01D 53/77, C02F 1/461		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01D 53/77, C02F 1/461		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DIALOG (WPI/L)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO, 99/07641, A1 (EBARA CORPORATION), 18 February, 1999 (18.02.99), Claims (Family: none)	1-25
A	JP, 5-220344, A (Kamioka Kogyo K.K.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims (Family: none)	1-25
A	JP, 52-32442, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 March, 1977 (11.03.77), Claims (Family: none)	1-25
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.183287/1985 (Laid-open No.90730/1987) (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 June, 1987 (10.06.87), claims of utility model (Family: none)	1-25
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 02 May, 2000 (02.05.00)		Date of mailing of the international search report 16 May, 2000 (16.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B01D 53/77, C02F 1/461

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B01D 53/77, C02F 1/461

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案掲載公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
DIALOG (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P A	WO, 99/07641, A1 (EBARA CORPORATION) 18. 2月. 1999 (18. 02. 99), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-25
A	JP, 5-220344, A (神岡鉱業株式会社) 31. 8月. 1993 (31. 08. 93), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 05. 00

国際調査報告の発送日

1 6.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服 部 智 印

4 Q

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5 2 - 3 2 4 4 2, A (三菱重工業株式会社) 1 1 . 3 月 . 1 9 7 7 (1 1 . 0 3 . 7 7) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 2 5
A	日本国実用新案登録出願 6 0 - 1 8 3 2 8 7 号 (日本国実用新案登録出願公開 6 2 - 9 0 7 3 0 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (三菱重工業株式会社) 1 0 . 6 月 . 1 9 8 7 (1 0 . 0 6 . 8 7) , 実用新案登録請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 2 5